

폐리튬일차전지의 자원화를 위한 안정적 해체

손정수, 신선명, 양동효, 김수경, 황나경
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Stable Dismantling of Spent Lithium Primary Batteries for Recycling

Jeong-Soo Sohn, Shun-Myung Shin, Dong-Hyo Yang, Soo-Kyung Kim, Na-Kyung Hwang
Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

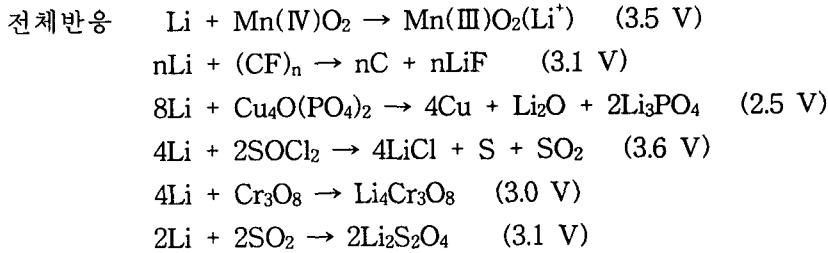
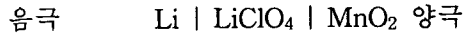
서론

전지 전압이 3볼트로 높으며 자기방전 및 누액이 적어 고에너지 밀도, 장기간 수명의 전지로서 컴퓨터 백업전원, 시계용, 카메라용, 계산기용, 전자게임용, 낚시추 등으로 사용되고 있는 리튬전지는 2002년 총출고량이 255톤으로 이에 따라 2004년 생산자책임재활용제도의 의무총량은 74톤으로 정해져 있다. 재활용 기준 비용은 톤당 80만원으로 정해져 있으며 지금까지는 재활용 기술이 개발되어 있지 않아 전량 매립 처리되어 왔으며 최근 중국에서 30톤을 수입하여 재활용하였다는 보고가 있으나 여전히 국내에서는 처리방법이 없는 실정이다.(리싸이클링백서 p.270) 국내 리튬전지 제조업체로는 (주)비츠로셀과 (주)제노에너지가 있으며 각각 200억원 이상, 20억원의 연간매출을 기록하고 있으며 그 외에 (주)애니셀이 있다. 2004년 가을까지는 울산에 있는 매립장에서 매립되어 왔으나 폐리튬전지를 이동하는 과정에서 화재가 발생한 사고가 있었으며 또한 매립과정에서도 잦은 폭발사고가 발생하여 현재는 매립장에서 매립을 금지하고 있다. 따라서 본 연구에서는 리튬일차전지에 대한 자료를 수집, 정리하고 폐리튬일차전지가 갖는 특성을 분석함으로써 안전한 폐리튬전지 처리방안을 확립하고자 하였다. 이를 위하여 현재 발생되고 있는 폐리튬일차전지의 특성을 조사하고 이동, 매립, 파쇄 시에 발생하는 화재와 폭발원인을 분석하고 재활용시 안전한 처리방안 수립을 위하여 기초적인 연구를 수행하여 그 결과를 정리하였다.

이론

리튬전지는 음극활물질로서 금속 리튬을 사용하고 전해액으로 비수용매를 사용하는 전지의 총칭으로 양극활물질로는 이산화망간(공칭전압 3V), 불화흑연(공칭전압 3V), 산화구리(공칭전압 1.55V), 염화티오닐(공칭전압 3.6V) 등 여러 가지 물질이 사용되고 있다. 이산화망간-리튬전지는 양극활물질로서 고온에서 탈수처리한 전해 MnO_2 에 전도체로서 흑연, 바인더로서 불화수지를 첨가한 합제를, 전해액에는 polypropylene carbonate(PC)를 주체로 한 용매에 과염소산리튬($LiClO_4$)을 가해서 사용한다. 전지반응은 아래와 같으며 양극에서는

MnO₂의 환원이 일어남과 동시에 부극에서의 방전생성물인 Li⁺이 MnO₂내부로 고상확산에 의해 침입한다. 기타 리튬전지에는 양극활물질로 (CF)_n, SOCl₂, CrO_x, Cu₄O(PO₄)₂, CuO, poly-2-vinyl pyridine Iodine 착체를 사용한 전지가 실용화되어 있다.



이러한 리튬일차전지는 에너지 밀도가 크고 낮은 자기방전율을 갖고 있으며 납, 카드뮴과 같은 유해금속을 포함하고 있지 않기 때문에 21세기 들어 사용량이 증가하여 세계적으로 7억개 이상, 30조 달러의 시장 규모로 성장하였다. 그러나 다양한 용도로 사용되기 위해 구성성분이 다양하고 다양한 전기화학반응이 진행되기 때문에 단일한 재활용 공정의 개발에는 어려움이 있다. 또한 전지의 방전 정도에 따라 전지 내 구조 및 구성성분이 다르게 존재하는 점도 재활용에 난제로 작용하고 있다. 본 연구에서는 우리나라에서 주로 사용하고 있는 리튬망간전지와 염화티오닐 리튬전지의 재활용에 초점을 맞추었다. Fig. 1은 리튬망간전지의 단면을 나타낸 것이며 Table 1은 염화티오닐 리튬전지의 구성물질을 나타내었다.

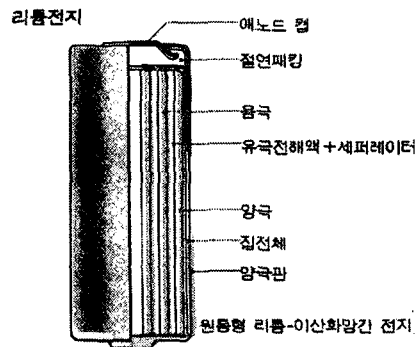


Fig. 1 Cross-sectional view of Li/MnO₂ cells

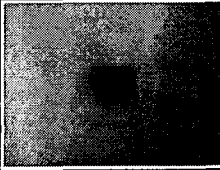
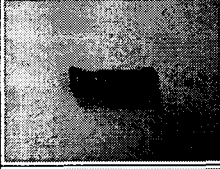
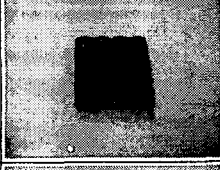
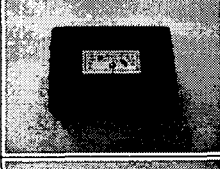
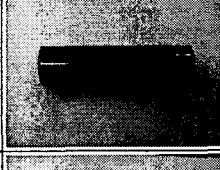
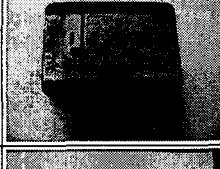
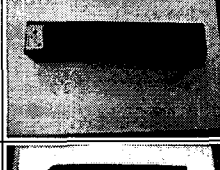
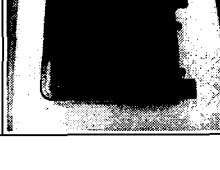
Table 1 Characteristics of Cylindrical Bobbin-type Li/SOCl₂

구성물질	리튬 금속	SOCl ₂	아세틸렌블랙	니켈-망	스테인리스스틸
사용량	5.4 g/cell	42g/cell	5.0g/cell	7.0g/cell	45g/cell
중량비(%)	5.2	40.2	4.8	6.7	43.1

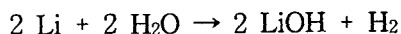
실험 방법

페리튬일차전지의 안정적 해체 실험을 하기 위하여 사용된 시료는 Table 2와 같이 리튬 망간전지와 염화티오닐 리튬전지로서 일반 전원으로 사용하는 소형 원통형 전지와 군부대에서 사용하는 전지 등이 있다.

Table 2 Characteristics of various lithium primary cells

모델명	사진	규격	중량	전압
SB-AA02		지름 : 1.3cm 길이 : 2.3cm	3.20 g	3.6 V
SB-AA11		지름 : 1.4cm 길이 : 4.8cm	12.69 g	3.6 V
BA-6012K		가로 : 5.4cm 세로 : 1.6cm 길이 : 5.85cm	81.35 g	7.2 V
BA-6218K		가로 : 5.4cm 세로 : 3.8cm 길이 : 7.6cm	210.51 g	18 V
BA-6802K		지름 : 3.6cm 길이 : 13.3cm	222.89 g	
BA-6853K		가로 : 7.1cm 세로 : 6.5cm 길이 : 10.2cm	489.44 g	14.4 V
BA-6813K		가로 : 3.95cm 세로 : 3.95cm 길이 : 21cm	395.34 g	10.8 V
BA-300K		가로 : 14.6cm 세로 : 7.1cm 길이 : 18.7cm	2046.79 g	28.4 V

군용으로 사용되는 전지의 경우 원통형 전지가 병렬 및 직렬로 연결되어 원하는 용량과 전압을 갖추고 있으며 외부와의 접촉을 차단하기 위하여 ABS 수지로 외부를 감싸고 있다. 리튬일차 전지를 절단하기 위하여 Fig. 2와 같은 유압프레스를 이용하였다. 리튬일차전지의 경우 전지 내부에 리튬금속이 포함되어 있어 다음 식과 같은 반응이 진행되면서 격렬하게 수소를 발생시키며 리튬수산화물을 형성한다.



리튬일차전지의 해체에 화재 및 폭발위험이 있기 때문에 본 연구에서는 유압프레스를 물 속에 위치시키고 전지를 물 속에서 해체되도록 실험을 수행하였다. 리튬 1차 전지를 절단하기 전에 망간전지를 이용하여 파쇄형상을 알아보았고, 그 후에 리튬 1차 전지를 절단하였다.

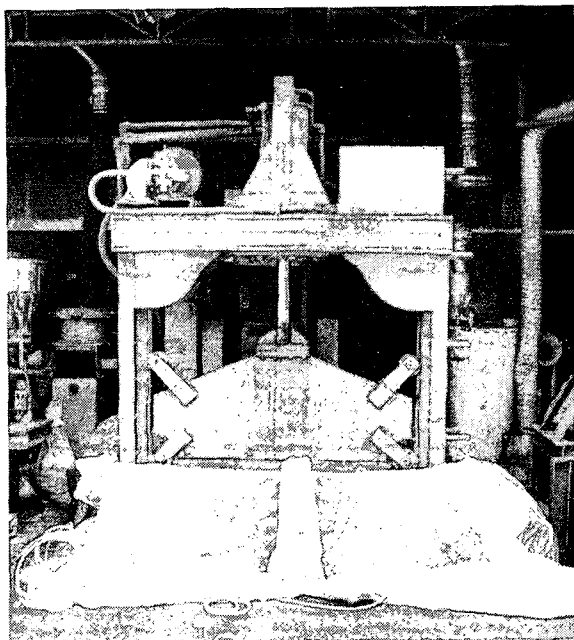


Fig. 2 Apparatus of dismantling system for spent lithium primary cell recycling

결과 및 토론

리튬전지의 경우 반응성이 높아 리튬일차전지의 해체에 앞서 망간전지를 대상으로 해체실험을 수행하였다. 유압프레스를 이용하여 망간전지를 해체한 결과를 다음 Fig. 3에 나타내었다. 랜턴용 망간전지(4R25A)의 경우 사각이며 외부 케이스가 철로 되어 있기 때문에 유압프레스로 압력을 가한 결과 그림에서 보는 바와 같이 완전히 절단되었으며 압력으로 인한 폭발은 관찰되지 않았다.

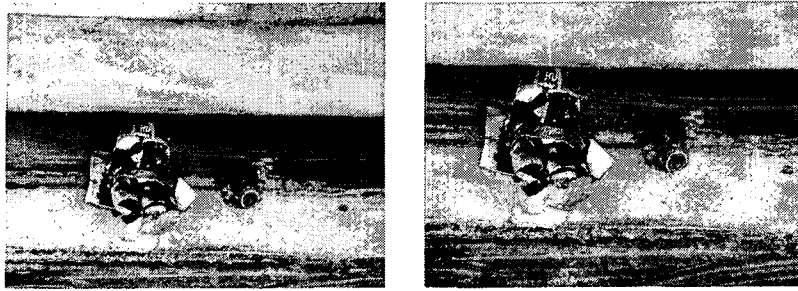
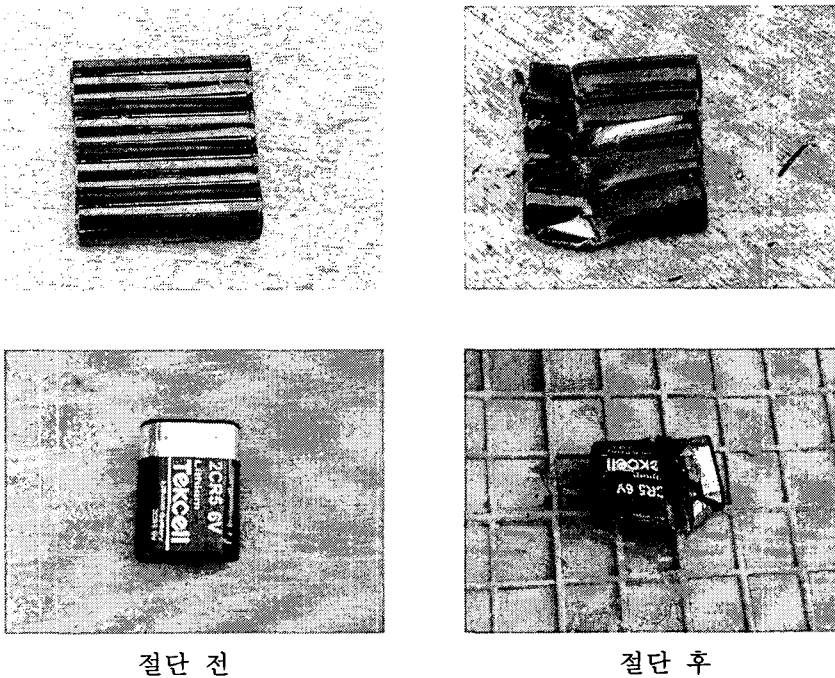


Fig. 3 Apparatus of spent zinc-carbon batteries before and after dismantling

망간전지 해체 실험을 바탕으로 리튬일차전지의 해체실험을 수행하였으며 다음 Fig. 4는 리튬일차전지 종류별 해체실험의 결과를 나타낸 것이다. 아래 전지는 리튬망간전지를 나타낸 것으로 소형이고 방전된 상태였기 때문에 유압프레스로 압력을 가한 경우에도 약간의 기포 발생 이외에는 폭발이나 화재가 발생하지 않았다. 기포 발생은 미반응된 리튬금속이 물과 반응하여 수소가스를 발생시키는 반응으로 추정되며 소형 리튬전지 내에는 리튬금속이 0.5 g 이하로 들어있기 때문에 비교적 안정적 해체가 가능하였다.



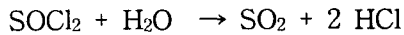
절단 전

절단 후

Fig. 4 Apparatus of spent lithium primary batteries before and after dismantling

그러나 군용으로 사용되는 염화티오닐 리튬전지의 경우 전지 내 리튬금속이 반응하여 LiCl 상태로 존재하고 고체 황이 함께 존재하며 반응으로 생성된 이산화황이 염화티오닐 용액 내

부에 존재하게 된다. 또한 방전이 된 전지의 경우에도 미반응된 리튬금속이 20 - 30% 존재하고 있어 물과 반응 시 격렬한 발열반응과 함께 수소가스의 발생이 관찰되었으며 다음 식과 같이 염화티오닐과 물이 반응하여 이산화황 가스와 염산이 생성되는데 이와 같이 여러 반응이 일시에 진행되면서 온도가 상승하게 되면 상호 반응이 상승작용을 일으켜서 급격한 폭발과 화재가 발생할 수 있다.



해체기를 이용하여 해체된 리튬일차전지는 고/액 분리과정을 거쳐 페리튬일차전지 해체산물만을 회수한 후 리튬일차전지의 자원화 공정은 망간전지 자원화 공정과 같이 물리적 해체-파쇄-자력선별-분급 등을 통하여 철 성분, 플라스틱 성분 등을 분리하여 각각 판매하고 리튬과 탄소, 니켈합금 등이 농축된 분말은 습식 처리하여 각각을 리튬, 니켈, 망간 등으로 자원화하는 공정으로 구성된다. 현재 해체과정을 통하여 회수된 리튬일차전지의 파쇄공정에서는 화재나 폭발 등이 관찰되지 않았으나 일부 해체과정에서 내부가 노출되지 않은 소형 리튬일차전지의 경우 폭발 등이 관찰되었으며 이는 물리적 처리과정에 장애가 되는 정도는 아니었다.

지금까지의 실험을 통하여 소형 리튬일차전지와 군용으로 사용된 대형 리튬일차전지의 경우 해체특성에 차이가 있음을 알 수 있었으며 또한 완전 방전된 전지와 방전이 덜 된 리튬일차전지의 경우 반응성에 차이가 있음을 알 수 있어 이에 대한 안정적 해체에 대해서는 추후 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

참고문헌

- (1) Herbert van Deutekom, "Safety aspects of waste lithium batteries", Proceedings for 2004 ICBR
- (2) David Linden, Handbook of Batteries and Fuel Cells, McGraw-Hill Book Co, 1984
- (3) C.K. Lee and J.S. Sohn, "Technology Developments for Recycling of Lithium Battery Wastes", J of Korean Inst. of Resources Recycling, 12(1), 65-74, 2003